

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309879

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

---

(51)Int.Cl. C23C 22/00  
C09D 5/08  
C23C 18/00  
C23C 26/00

---

(21)Application number : 11-117419

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 26.04.1999

(72)Inventor : SHIYOUJI HIROMASA  
TADOKORO KENICHIRO  
SAKASHITA MASAO  
KANEDA YOSHIHIRO

---

(54) SURFACE TREATED METALLIC SHEET

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a surface treated metallic sheet having a corrosion preventive coating layer which is excellent in corrosion resistance and does not contain hexavalent chromium at all.

SOLUTION: This metallic sheet has an intermediate layer essentially consisting of the oxides, hydroxides oxyacid compds. and/or hydrogen oxyacid compds. of the group IVA elements (such as zirconium) and has a corrosion resistant coating layer essentially consisting of rare earths (such as lanthanum and cerium) and/or the oxacid compds. or hydrogen oxyacid compds. or the mixture thereof (where the compsn. of the intermediate layer and that of the corrosion resistant coating layer are not the same). This coating film can contain resins, rare earth compds. and organic corrosion inhibitors.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-309879

(P2000-309879A)

(43)公開日 平成12年11月7日(2000.11.7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	特許庁(参考)
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	4 K 0 2 2
C 2 3 C 18/00		C 2 3 C 18/00	4 K 0 2 6
26/00		26/00	Z 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-117419	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22)出願日	平成11年4月26日(1999.4.26)	(72)発明者	莊司 浩雅 神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
		(72)発明者	田所 健一郎 神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号 新日本製鐵株式会社技術開発本部内
		(74)代理人	100074790 弁理士 椎名 強

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面処理金属板

(57)【要約】

【課題】 本発明は、耐食性に優れ且つ6価クロムを全く使用しない防食性被覆層を有する表面処理金属板を提供することを目的とする。

【解決手段】 I V A族元素(ジルコニウム等)の酸化物、水酸化物、酸素酸化合物及び/又は酸素酸水素化合物を主成分とする中間層を有し、希土類(ランタン、セリウム等)及び/又はI V A族元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物又はこれらの混合物を主成分とする耐食性被覆層を有する(但し、中間層と耐食性被覆層は同一組成ではない)表面処理金属材料板である。この被覆層には樹脂、希土類化合物、有機系腐食抑制剤を含むことができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 IVA族元素の酸化物、水酸化物、酸素酸化合物及び／又は酸素酸水素化合物を主成分とする中間層を有し、希土類及び／又はIVA族元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物又はこれらの混合物を主成分とする耐食性被覆層を有する（但し、中間層と耐食性被覆層は同一組成ではない）ことを特徴とする表面処理金属板。

【請求項2】 前記中間層におけるIVA族元素がジルコニウムである請求項1記載の表面処理金属板。

【請求項3】 前記中間層が酸化ジルコニウム、りん酸ジルコニウム及び／又はりん酸水素ジルコニウムである請求項1又は2に記載の表面処理金属板。

【請求項4】 前記中間層において、さらに1種又は2種以上の希土類化合物を添加成分として含む請求項1〜3に記載の表面処理金属板。

【請求項5】 前記添加成分が、セリウム及び／又はランタンの化合物である請求項4記載の表面処理金属板。

【請求項6】 前記耐食性被覆層における希土類及び／又はIVA族元素が、イットリウム、ランタン、セリウム及び／又はジルコニウムである請求項1〜5に記載の表面処理金属板。

【請求項7】 前記耐食性被覆層における酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物のアニオン種が、りん酸イオンもしくはりん酸水素イオンである請求項1〜6に記載の表面処理金属板。

【請求項8】 前記耐食性被覆層において、さらに樹脂を添加成分として含む請求項1〜7に記載の表面処理金属板。

【請求項9】 前記耐食性被覆層において、さらに1種又は2種以上の希土類化合物を添加成分として含む請求項1〜8に記載の表面処理金属板。

【請求項10】 前記耐食性被覆層において、さらに有機系腐食抑制剤を添加成分として含む請求項1〜9に記載の表面処理金属板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐食性に優れ、且つ6価クロムを全く含まない被覆層を有する表面処理金属板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車、家電製品、建材等の用途に用いられる冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板及び亜鉛系合金めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板等に防錆性を付与するため等に、それらの表面にクロメート皮膜を被覆することが一般に行なわれている。このクロメート処理としては、電解型クロメートや塗布型クロメートがある。電解クロメートは、例えばクロム酸を主成分とし、他に硫酸、りん酸、硼酸及びハロゲン等の各種陰イオンを添加した浴を用いて、金属板を陰極電解処理することによ

り行なわれてきた。

【0003】また、塗布型クロメートは、クロメート処理金属板からのクロムの溶出の問題があり、予め6価クロムの一部を3価に還元した溶液や6価クロムと3価クロム比を特定化した溶液に無機コロイドや無機アニオンを添加して処理液とし、金属板をその中に浸漬したり、処理液を金属板にスプレーしたりすることにより行なわれてきた。クロメート皮膜の内、電解によって形成されたクロメート皮膜は6価クロムの溶出性は少ないものの防食性は十分とは言えず、特に加工時などの皮膜損傷が大きい場合、その耐食性は低下する。一方、塗布型クロメート皮膜により被覆された金属板の耐食性は高く、特に加工部耐食性に優れているが、クロメート皮膜からの6価クロムの溶出が大きく問題となる。有機重合体を被覆すれば6価クロムの溶出はかなり抑制されるものの十分ではない。

【0004】また、特開平5-230666号公報に開示されているような一般に樹脂クロメートと呼ばれる方法では6価クロムの溶出抑制に改善は見られるものの、微量の溶出は避けられない。従来のクロメート皮膜と同等の機能を有するクロムイオンを全く含まない皮膜を形成する被覆処理としては、塩化セリウム水溶液中でA1板を陰極処理して酸化セリウムを含有するコーティングを形成する方法、特開平2-502655号公報に開示されているセリウムイオンを含むpH1〜3程度の酸性水溶液にA1板を浸漬して水蒸気を発生させながらセリウム含水酸化物の防食性被覆層を得る方法、特開平2-25579号公報に開示されているセリウムイオン、ジルコニウムイオン、りん酸イオン、弗素イオンによるアルミニウム上への複塩皮膜、特開平5-331658号公報に開示されている亜鉛イオン、りん酸イオン、ランタン化合物の処理浴で形成されるりん酸亜鉛皮膜が知られているが、耐食性が十分ではない。このような状況を鑑み、我々は6価クロムを含まない防食性被覆層を有する表面処理金属板をw097/28291で提案している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した表面処理金属板の特性をさらに改善した耐食性に優れ且つ6価クロムを全く使用しない防食性被覆層を有する表面処理金属板を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】現行クロメート処理に代わる汎用化成処理皮膜を6価クロムを全く含まない系で設計すべく、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、中間層として酸化ジルコニウムやりん酸ジルコニウム等の被膜によりバリア効果を持たせ、耐食性層ではセリウムをカソーディック反応抑制剤として供給し損傷部や腐食部の選択的修復機能を持たせ、またセリウムーりん酸化合物とすることでりん酸塩皮膜型の不働態化及び酸化物皮

膜型の不働態化によりアノード反応を抑制し、各成分が機能を相乗的に発揮し、中間層形成により飛躍的に性能を向上させた新規無機系化成処理皮膜を得ることが可能となったものである。

【0007】本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

(1) IVA族元素の酸化物、水酸化物、酸素酸化合物及び／又は酸素酸水素化合物を主成分とする中間層を有し、その上に希土類及び／又はIVA族元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物又はこれらの混合物を主成分とする耐食性被覆層を有する（但し、中間層と耐食性被覆層は同一組成ではない）ことを特徴とする表面処理金属板。

【0008】(2) 前記中間層におけるIVA族元素がジルコニウムである(1)記載の表面処理金属板。

(3) 前記中間層が酸化ジルコニウム、りん酸ジルコニウム及び／又はりん酸水素ジルコニウムである(1)又は(2)に記載の表面処理金属板。

(4) 前記中間層において、さらに1種又は2種以上の希土類元素化合物を添加成分として含む(1)～(3)に記載の表面処理金属板。

【0009】(5) 前記中間層における希土類元素がセリウム及び／又はランタンである(4)記載の表面処理金属板。

(6) 前記耐食性被覆層における希土類元素及び／又はIVA族元素がイットリウム、ランタン、セリウム及び／又はジルコニウムである(1)～(5)に記載の表面処理金属板。

(7) 前記耐食性被覆層における酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物のアニオン種が、りん酸イオンもしくはりん酸水素イオンである(1)～(6)に記載の表面処理金属板。

【0010】(8) 前記耐食性被覆層において、さらに樹脂を添加成分として含む(1)～(7)に記載の表面処理金属板。

(9) 前記耐食性被覆層において、さらに1種又は2種以上の希土類元素化合物を添加成分として含む(1)～(8)に記載の表面処理金属板。

(10) 前記耐食性被覆層において、さらに有機系腐食抑制剤を添加成分として含む(1)～(9)に記載の表面処理金属板にある。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の被膜は中間層として酸化ジルコニウムやりん酸ジルコニウム等の被膜によりバリア効果を持たせ、耐食性層ではセリウムをカソード反応抑制剤として供給して損傷部や腐食部の選択的修復機能を持たせ、またセリウムをりん酸化合物とすることでりん酸塩皮膜型の不働態化及び酸化物皮膜型の不働態化によりアノード反応を抑制し、各成分が機能を相乗的に発

揮し、性能を飛躍的に向上した新規無機系化成処理皮膜を得ることが可能となったものである。

【0012】相乗的に性能が向上する機構は明らかではないが、以下のように推定している。例えば弗化ジルコニウムカリウム水溶液に浸漬して中間層を形成させてから、りん酸(水素)セリウムを主成分とする処理液を塗布した場合、中間層であるジルコニア被膜が一部りん酸ジルコニウムとなり、りん酸ジルコニウム／りん酸セリウム複合被膜が形成される。この複合被膜はバイポーラ型であるため金属イオンの拡散を強く抑制し、ジルコニアやりん酸セリウムの同膜厚の単一被膜の場合に比べて金属溶出反応が飛躍的に抑制されると考えている。さらに樹脂、有機系腐食抑制剤やカソード反応抑制強化を目的とした酸化セリウム等の他のセリウム化合物を添加してもよい。

【0013】希土類元素、IVA族元素の酸素酸化合物、酸素酸水素化合物とはりん酸イオン、タングステン酸イオン、モリブデン酸イオン、バナジン酸イオン等の酸素酸アニオンとの希土類元素化合物やIVA族元素化合物を指称し、酸素酸水素化合物とはカチオンの一部に水素を含む化合物を指称する。また、希土類元素にはSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの17元素が含まれる。IVA族元素とはTi, Zr, Hfを指称する。例えば、ランタンのりん酸化合物として $\text{LaPO}_4$ 等があり、これに対応するランタンのりん酸化合物として $\text{La}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_2(\text{HPO}_4)_3$ がある。

【0014】中間層中のIVA族元素と添加剤としての希土類元素の総量としては $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 以上であれば良い。 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 未満では、耐食性が十分ではない。また、 $10\text{g}/\text{m}^2$ を超えても耐食性はそれほど向上せず、経済性を考慮すると $10\text{g}/\text{m}^2$ で十分である。一方、膜厚は $1\text{nm}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上である。 $1\text{nm}$ 未満では耐食性が十分ではない。しかし、膜厚が $5\mu\text{m}$ を超えても耐食性はそれほど向上せず、経済性を考慮すると $5\mu\text{m}$ で十分である。

【0015】耐食性被覆層中の希土類元素及び／又はIVA族元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物もしくはそれらの混合物の希土類元素及び／又はIVA族元素と添加剤としての希土類元素化合物の和とりん酸(りん酸水素化合物の場合、もしくはそれを含む混合物の場合についてはりん酸に換算した)のモル比は、 $100:1\sim 1:100$ 、好ましくは $50:1\sim 1:50$ 、さらに好ましくは $15:1\sim 1:15$ である。 $100:1$ 未満及び $1:100$ を超える場合、りん酸塩被膜の機能が発現せず耐食性が充分ではない。

【0016】また、耐食性被覆層中の酸素酸化合物及び／又は酸素酸水素化合物の希土類元素及び／又はIVA

族元素の供給源は特に限定しないが、酸化物、酢酸塩、炭酸塩、塩化物、ふっ化物のような化合物が挙げられ、酸化物、硝酸塩、塩化物が好ましい。また、ミッシュメタルやその前駆体のように、不純物として他の希土類元素化合物が混在していても耐食性に特に悪影響を及ぼさない。ここでいう前駆体とは、ランタン、セリウム等の原料であるモナザイト（りん酸塩）等から、それらを製錬、精製する過程で得られる化合物の総称である。耐食性被覆層中に含まれる希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素量としては $1\text{ mg/m}^2$ 以上であれば良い。 $1\text{ mg/m}^2$ 未満では、耐食性が十分ではない。また、 $10\text{ g/m}^2$ を超えても耐食性はそれほど向上せず、経済性を考慮すると $10\text{ g/m}^2$ で十分である。

【0017】一方、膜厚は $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満では耐食性が十分ではない。しかし、膜厚が $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えても耐食性はそれほど向上せず、経済性を考慮すると $5\text{ }\mu\text{m}$ で十分である。特に好適な酸素酸化合物は、りん酸化合物及び／又はりん酸水素化合物であり、りん酸種としてはオルトリン酸、メタりん酸、ポリりん酸がある。ポリりん酸化合物及び／又はポリりん酸水素化合物が好適である。耐食性被覆層中の添加成分として希土類元素、特にセリウムの酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸化合物、硫酸化合物、硝酸化合物、有機酸化合物等を添加してもよい。

【0018】耐食性被覆層中の添加成分としての有機系腐食抑制剤は金属表面への吸着性を有し、金属イオンの溶出時に錯体形成し捕捉するためイオン化の更なる進行を抑制する作用を有する。その有機系腐食抑制剤としては、分子構造に金属錯体結合形成に必要な官能基（ $=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $=\text{N}-$ 、 $=\text{S}$ 、 $-\text{OH}$ 等）、及び金属表面との共有結合形成可能な官能基（ $-\text{OH}$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 等）を有する化合物が使用できる。なお、被膜中に含有させる有機系腐食抑制剤は難水溶性の化合物が好ましい。

【0019】この理由として、この腐食抑制剤は被膜を透過する水により有機系腐食抑制剤が微量溶解することで発現するため、もし易溶性であると水の被膜透過時に容易に溶出してしまい機能を発現しないため、あるいは持続性が充分でないため好ましくない。上記官能基を兼ね備えた難水溶性の有機系腐食抑制剤の具体例としては、N-フェニル-ジメチルピロールのホルミル誘導体、 $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ （ $n$ は1～25の整数）で表されるチオグリコール酸エステル及び誘導体、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{SH})\text{COOH}$ （ $n$ は1～25の整数）で表される $\alpha$ -メルカプトカルボン酸及びその誘導体、キノリン及びその誘導体、トリアジンジチオール及びその誘導体、没食子酸エステル及びその誘導体、ニコチン酸及びその誘導体、カテコール及びその誘導体である。

【0020】なお、これら有機腐食抑制剤を1種又は2

種以上混合して使用するが、その添加量は、耐食性被覆層中の希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物もしくはそれらの混合物の希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素と添加剤としての希土類元素化合物の和と有機系腐食抑制剤とのモル比は $1000:1\sim 1:2$ 、好ましくは $100:1\sim 1:1$ 、さらに好ましくは $50:1\sim 2:1$ である。モル比が $1000:1$ 未満では添加効果が充分ではなく、 $1:2$ を越えても耐食性がそれほど向上せず経済的ではない。また、被膜中でのこれらの有機系腐食抑制剤の形態は特に限定されないが、例えば処理液にそのまま添加し混合する。または予めりん酸に溶解させて処理液に添加する、あるいはエタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールに完全溶解後、脱イオン水を滴下し微細コロイド化させて処理液に添加する等の方法により被膜中に含有させることができる。

【0021】耐食性被覆層中の添加剤としてセリウム化合物等の希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素化合物以外に、耐食性被覆層のバリア効果を強化し、また添加成分の溶出を抑制する等の効果を得るため、また、カソード防食能やアノード防食能を強化するために、酸化チタン、シリカ、酸化クロム、水酸化クロム、アルミナ、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化したカルシウム、りん酸亜鉛、りん酸水素亜鉛、りん酸カリウム、りん酸水素カリウム、りん酸カルシウム、りん酸水素カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸ジルコニウム、りん酸アルミニウム、りん酸水素アルミニウム、りん酸ジルコニウム、りん酸水素ジルコニウム、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、りん酸ナトリウム、りん酸水素ナトリウム等をさらに添加してもよい。

【0022】耐食性被覆層に添加される樹脂成分としては、処理液中での希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素の酸素酸化合物及び／又は酸素酸水素化合物の分散安定性を著しく損なうものでなければ特に限定されないが、多量に添加する場合には、希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素化合物の酸素酸化合物及び／又は酸素酸水素化合物を物理的に保持し金属材料と密着性を有する材料であればよい。一般的には、アクリル系、エポキシ系、オレフィン系などの有機樹脂が例として挙げられ、形態としては、水溶性、水に分散したエマルジョン樹脂、ラテックス等を適宜選択できる。

【0023】耐食性被覆層中の希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素の酸素酸化合物もしくは酸素酸水素化合物もしくはそれらの混合物の希土類元素及び／又はⅠⅤA族元素と添加剤としての希土類元素化合物の和と樹脂との重量比は、 $1:1000\sim 1000:1$ 、好ましくは $1:100\sim 100:1$ 、さらに好ましくは $1:10\sim 10:1$ が良い。 $1:1000$ 未満では無機成分が充分ではないため耐食性が充分ではなく、 $1000:1$ を越えると樹脂成分が充分ではなく添加効果が発現しない。

【0024】また、この発明の対象となる金属板は特に限定されないが、例えば溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛-鉄合金めっき鋼板、溶融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板、溶融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、溶融鉛-スズ合金めっき鋼板等の溶融めっき鋼板や、電気亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板、電気亜鉛-鉄合金めっき鋼板、電気亜鉛-クロム合金めっき等の電気めっき鋼板等の表面処理鋼板、冷延鋼板や亜鉛、アルミニウム等の金属板等に適用できる。

【0025】本発明の表面処理金属板の製造方法としては、中間層の酸化ジルコニウム被膜はスパッタリング法や弗化ジルコニウムカリウム水溶液への浸漬等で得られ、また耐食性被覆層形成処理液へのジルコニウム添加によっても可能であり、特に限定されない。耐食性層はセリウム化合物（又は水溶液）とリン酸を十分に混合し（この後、熱処理する場合もある）、樹脂やセリウム化合物等の添加剤及び適量の水を必要に応じて添加する。添加剤及び水の添加は、それぞれ耐食性、成膜性を高めることができる。この処理液を金属板に塗布し、乾燥及び熱処理を行なうことにより目的の表面処理金属板を得る。

【0026】塗布は現在使用されているクロメート処理の塗布設備や塗料の塗装設備等をそのまま流用でき、特別な設備を必要としない。また、乾燥条件は、一概には限定することはできないが、少なくとも処理液に含まれる溶媒を乾燥し、かつ含有する樹脂マトリックス成分が分解しない温度範囲で乾燥されればよい。例えば、金属材料表面到達温度が40〜200℃の範囲が好ましい。

【0027】

【実施例】（実施例1〜47）表1に中間層を湿式処理により形成した場合を示す。前処理として実施例1〜25は0.001〜0.01M弗化ジルコニウムカリウム水溶液に25〜90℃で1秒間〜1時間浸漬後、水洗、乾燥した。実施例19〜22は0.001Mの硫酸セリウム含有の0.01M弗化ジルコニウムカリウム水溶液に25℃で1秒間〜1時間浸漬後、水洗、乾燥した。耐食性層処理液組成は1M硝酸セリウム水溶液10mlにりん酸（85%）5.7gを十分に混合し、得られた生成物を水で500mlにし処理液とした。実施例23はアクリル系エマルジョン樹脂を固形分濃度で21.7g添加、混合し処理液とした。実施例24は酢酸セリウム16.8g、実施例25はチオグリコール酸オクチル0.2gを添加、混合し処理液とした。

【0028】用いた金属板はGI（溶融亜鉛めっき鋼板、めっき付着量：90g/m<sup>2</sup>）、EG（電気亜鉛めっき鋼板、めっき付着量：20g/m<sup>2</sup>）、AI（溶融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、めっき付着量：120g/m<sup>2</sup>、Al/Si=90/10）である。なお、用いた化合物はすべて市販の試薬を使用した。

た。処理液を金属板上にバーコーターを用いて乾燥後の皮膜厚が1μmとなるように塗布し、板温100〜200℃で30秒間〜1時間熱処理した。

【0029】（実施例48〜58）表2に中間層を乾式処理により形成した場合を示す。前処理として実施例48〜50はスパッタリング法によりジルコニウムターゲットとしアルゴン、酸素雰囲気で行なった。実施例51〜53はスパッタリング法によりチタンをターゲットとしアルゴン、酸素雰囲気で行なった。実施例54〜58はテトラメトキシハフニウムを用いてCVD法により行った。耐食性層処理液組成は1M硝酸セリウム水溶液10mlにりん酸（85%）5.7gを十分に混合し、得られた生成物を水で500mlにし処理液とした。

【0030】用いた金属板はGI（溶融亜鉛めっき鋼板、めっき付着量：90g/m<sup>2</sup>）、EG（電気亜鉛めっき鋼板、めっき付着量：20g/m<sup>2</sup>）、AI（溶融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、めっき付着量：120g/m<sup>2</sup>、Al/Si=90/10）である。なお、用いた化合物はすべて市販の試薬を使用した。処理液を金属板上にバーコーターを用いて乾燥後の皮膜厚が1μmとなるように塗布し、板温100〜200℃で30秒間〜1時間熱処理した。

【0031】（実施例59〜67）表3に耐食性層処理液への添加剤により中間層を形成した場合を示す。耐食性層処理液組成は1M硝酸セリウム水溶液10mlにりん酸（85%）5.7gを十分に混合し、得られた生成物を水で500mlにし処理液とした。実施例59〜61は1M硫酸ジルコニウム水溶液0.01〜1mlを添加、混合し処理液とした。例62〜64は0.01〜1mM酸化チタンを添加、混合し処理液とした。例65〜67は0.01〜1mM酸化ハフニウムを添加、混合し処理液とした。

【0032】用いた金属板はGI（溶融亜鉛めっき鋼板、めっき付着量：90g/m<sup>2</sup>）、EG（電気亜鉛めっき鋼板、めっき付着量：20g/m<sup>2</sup>）、AI（溶融アルミニウム-シリコン合金めっき鋼板、めっき付着量：120g/m<sup>2</sup>、Al/Si=90/10）である。用いた化合物はすべて市販の試薬を使用した。処理液を金属板上にバーコーターを用いて乾燥後の皮膜厚が1μmとなるように塗布し、板温100〜200℃で30秒間〜1時間熱処理した。なお、GDSにより基材と耐食性層の界面部分にジルコニウム、チタン、ハフニウムが濃縮していることから、中間層形成を確認した。

【0033】（比較例1）中間層がない場合との比較を行うべく、1M硝酸セリウム水溶液10mlにりん酸（85%）5.7gを十分に混合し、得られた生成物を水で500mlにした処理液をGI（溶融亜鉛めっき鋼板）上にバーコーターを用いて乾燥後の皮膜厚が1μmとなるように塗布し、熱処理した。

【0034】(比較例2)クロメート処理鋼板との比較を行なうべく、クロメート処理液として澱粉による部分還元クロム酸を $\text{CrO}_3$ 換算で $30\text{g/l}$ 、 $\text{SiO}_2$ を $40\text{g/l}$ 、りん酸を $20\text{g/l}$ 含有する処理液を調製し、鋼板上に塗布、乾燥、硬化させ皮膜形成を行なった(皮膜中Cr量は、金属Crに換算して $100\text{mg/m}^2$ である)。実施例1~67、比較例1、2で作製した供試材について、以下の性能評価試験を行った。

【0035】[被膜の性能評価法](a)サンプルに5%、35℃の塩水を噴霧した後の錆発生面積で平板耐食性評価を行なった。なお、噴霧期間はGI、EGが12日間、AIが16日間で何れも白錆発生率で測定した。

評点 ◎: 錆発生率 0%  
○: 錆発生率 5%未満  
△: 錆発生率 5%以上、20%未満  
×: 錆発生率 20%以上

【0036】(b)サンプルをエリクセン7mm加工後、5%、35℃の塩水を噴霧した後の錆発生面積で加

工部耐食性評価を行なった。なお、噴霧期間はGI、EGが12日間、AIが16日間で何れも白錆発生率で測定した。

評点 ◎: 錆発生率 0%  
○: 錆発生率 5%未満  
△: 錆発生率 5%以上、20%未満  
×: 錆発生率 20%以上

評価結果を表1~3に示す。各表の結果から明らかなように、本発明の表面処理金属板は、クロメート処理と同等以上の平板及び加工部耐食性を示した。即ち、6価クロムを全く含まない化成処理膜として環境適合性に優れている上に、耐食性皮膜としてその効果を発揮するものである。

【0037】  
【表1】

表 1

No.	合金材料	中 間 液				耐食性層処理液組成				耐食性	
		処 理 液			処理温度 (℃)	処理時間 (分)	1M硝酸セリウム水溶液 (ml)	りん酸 (g)	添 加 剤	平 面 部	加 工 部
		種類	濃度	添 加 剤							
1	CU	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.001M	—	25	1	10	5.7	—	○	○
2	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
3	"	"	"	—	"	300	"	"	—	○	○
4	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
5	"	"	0.01M	—	"	1	"	"	—	○	○
6	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
7	20	"	"	—	"	"	"	"	—	○	○
8	AL	"	"	—	"	"	"	"	—	○	○
9	CU	"	"	—	"	600	"	"	—	○	○
10	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
11	"	"	"	—	50	1	"	"	—	○	○
12	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
13	"	"	"	—	"	300	"	"	—	○	○
14	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
15	"	"	"	—	50	1	"	"	—	○	○
16	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
17	"	"	"	—	"	300	"	"	—	○	○
18	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
19	"	"	"	0.001Mセリウム	25	1	"	"	—	○	○
20	"	"	"	"	"	60	"	"	—	○	○
21	"	"	"	"	"	300	"	"	—	○	○
22	"	"	"	"	"	3600	"	"	—	○	○
23	"	"	"	—	"	60	"	"	特許2,747(図形3)	○	○
24	"	"	"	—	"	"	"	"	特許セリウム16.8g	○	○
25	"	"	"	—	"	"	"	"	チオグリコール酸ナトリウム2g	○	○
26	"	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.001M	—	"	1	"	"	—	○	○
27	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
28	"	"	"	—	"	300	"	"	—	○	○
29	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
30	"	"	0.01M	—	"	1	"	"	—	○	○
31	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
32	20	"	"	—	"	"	"	"	—	○	○
33	AL	"	"	—	"	"	"	"	—	○	○
34	CU	"	"	—	"	600	"	"	—	○	○
35	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
36	"	"	"	—	60	1	"	"	—	○	○
37	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
38	"	"	"	—	"	300	"	"	—	○	○
39	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
40	"	"	"	—	50	1	"	"	—	○	○
41	"	"	"	—	"	60	"	"	—	○	○
42	"	"	"	—	"	300	"	"	—	○	○
43	"	"	"	—	"	3600	"	"	—	○	○
44	"	"	"	0.001Mセリウム	25	1	"	"	—	○	○
45	"	"	"	"	"	60	"	"	—	○	○
46	"	"	"	"	"	300	"	"	—	○	○
47	"	"	"	"	"	3600	"	"	—	○	○
1	"	—	—	—	—	—	"	"	—	△	△
2	"	—	—	—	—	—	クロメート処理			△	△

【0038】

【表2】

表 2

No.	金属板基材	前 処 理		耐食性層処理液組成		耐食性		備 考
		方 法	膜 厚	1M硝酸セリウム水溶液 (ml)	りん酸 (g)	平 板 部	加 工 部	
48	GI	スパッタ法	10 nm	10	5.7	○	○	本 発 明 例
49	"	"	100 nm	"	"	○	○	
50	"	"	1 μm	"	"	◎	◎	
51	"	"	10 nm	"	"	○	○	
52	"	"	100 nm	"	"	○	○	
53	"	"	1 μm	"	"	◎	◎	
54	"	CVD法	10 nm	"	"	○	○	
55	"	"	100 nm	"	"	○	○	
56	"	"	1 μm	"	"	◎	◎	
57	EG	"	100 nm	"	"	○	○	
58	AL	"	100 nm	"	"	○	○	

【0039】

【表3】

表 3

No.	金属板基材	耐食性層処理液組成			耐食性		備 考
		1M硫酸セリウム水溶液 (ml)	りん酸 (g)	添 加 剤	平 板 部	加 工 部	
59	GI	10	5.7	1M硫酸ジルコニウム水溶液 0.01ml添加	○	○	本 発 明 例
60	"	"	"	1M硫酸ジルコニウム水溶液 0.1ml添加	○	○	
61	"	"	"	1M硫酸ジルコニウム水溶液 1ml添加	◎	◎	
62	"	"	"	酸化チタン0.01mM添加	○	○	
63	"	"	"	酸化チタン0.1mM添加	○	○	
64	"	"	"	酸化チタン1mM添加	◎	◎	
65	"	"	"	酸化ハフニウム0.01mM添加	○	○	
66	"	"	"	酸化ハフニウム0.1mM添加	○	○	
67	"	"	"	酸化ハフニウム1mM添加	◎	◎	

【0040】

【発明の効果】以上述べたように、中間層によるバリア効果、りん酸化合物、もしくはりん酸水素化合物、もしくはそれらの混合物の皮膜、又はそれに他の希土類化合物が添加された皮膜は、例えばセリウムがカソードイッ

ク反応抑制剤として機能し損傷部や腐食部の選択的修復能を持ち、さらにりん酸化合物によるアノードイック反応抑制を有しており、6個クロムを含有する皮膜と同等以上の性能を示し、環境適合性とも併せて極めて優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 坂下 雅雄	Fターム(参考) 4J038 AA001 CB001 CC001 DB001
神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号	HA216 HA416 KA02 NA03
新日本製鐵株式会社技術開発本部内	PA07 PE05 PG07 PH09 PC02
(72)発明者 兼田 善弘	4K022 AA02 BA16 BA26 BA28 BA33
神奈川県川崎市中原区井田3丁目35番1号	DA07 DB02
新日本製鐵株式会社技術開発本部内	4K026 AA02 AA07 AA09 AA11 AA22
	CA23 CA39 DA03
	4K044 AA02 AA06 AB02 BA02 BA17
	BA21 BC02 BC03 CA27 CA53